

有機半導体薄膜結晶の多結晶組織の発達機構および 基板表面構造の影響に関する研究

著者	西方 督
号	50
学位授与番号	2306
URL	http://hdl.handle.net/10097/39365

氏 名・（本 籍）	にし かた すすむ 西 方 督
学 位 の 種 類	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	理 博 第 2 3 0 6 号
学位授与年月日	平 成 19 年 3 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科，専 攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）物理学専攻
学 位 論 文 題 目	有機半導体薄膜結晶の多結晶組織の発達機構および基板表面構造の影響に関する研究
論 文 審 査 委 員	（主査） 教 授 須 藤 彰 三 教 授 谷 垣 勝 己，小野寺 秀 也，中 嶋 一 雄 講 師 佐 崎 元

論 文 目 次

論文要旨	1
第1章 序論	3
1-1 有機半導体	3
1-1-1 有機半導体の特徴	4
1-2 有機半導体薄膜の結晶成長	6
1-2-1 エピタキシャル構造	7
1-2-2 有機薄膜結晶の成長に関する研究	10
1-2-3 有機薄膜結晶成長の課題	13
1-3 実験系の選択	15
1-3-1 モデル系の選択	16
1-4 本研究の目的	17
第1章の参考文献	19
第2章 有機半導体薄膜結晶の多結晶構造の観察とその構造の解明	21
2-1 はじめに	21
2-2 低速電子顕微鏡法	22
2-2-1 LEEM/PEEM 装置の概要	22
2-2-2 LEEM の像形成過程	23
2-3 目的	25
2-4 実験方法	25
2-5 実験結果と考察	28
2-5-1 H-Si(111)表面上のPn薄膜結晶の明視野観察	28
2-5-2 Pnデンドライト薄膜結晶粒は単結晶か多結晶か？	30
2-5-3 Pnデンドライト多結晶の多結晶組織の観察	31

2-5-4	H-Si(111)表面上に成長したPn薄膜結晶の構造	34
2-5-5	6種類のエピタキシャル関係	40
2-5-6	斜入射電子線観察のコントラストとエピタキシャル構造の関係	41
2-5-7	結晶多形の存在(type II)	44
2-5-8	格子整合性について	48
2-5-9	結晶多形の発生	51
2-5-10	Pn薄膜結晶と基板表面間の結合エネルギー	57
2-6	まとめ	60
	第2章の参考文献	62
	第3章 有機半導体薄膜結晶の多結晶構造の発達メカニズムの解明	63
3-1	はじめに	63
3-2	目的	63
3-3	実験方法	63
3-4	実験結果と考察	63
3-4-1	ペンタセン薄膜結晶のデンドライト成長	63
3-4-2	多結晶ドメイン構造の発達メカニズム	66
3-4-2-1	エピタキシャル関係	67
3-4-2-2	優先成長方位の存在	67
3-4-2-3	ヘテロ核形成が起こりやすい要因について	71
3-4-2-4	Pn分子の表面拡散について	72
3-4-3	有機薄膜結晶特有の現象であるかどうか	79
3-5	まとめ	80
	第3章の参考文献	82
	第4章 有機半導体薄膜結晶の成長への基板表面上のビシナルステップの効果	83
4-1	はじめに	83
4-2	目的	84
4-3	実験方法	84
4-4	実験結果と考察	86
4-4-1	ステップ間隔の変化に伴うPn薄膜結晶粒のモルフォロジーの変化	86
4-4-2	高フラックス下でのPn薄膜結晶粒の異方的成長：再現性の確認	88
4-4-3	ステップ間隔がPn薄膜結晶に与える影響	90
4-4-4	成長に異方性が現れる要因	92
4-4-5	Pn薄膜結晶粒の成長の異方性と基板温度の関係	94
4-4-6	ビシナルステップによりPn分子の取込速度に異方性が生じる要因について	97
4-4-7	分子間結合エネルギーと異方的成長の関係	99
4-4-8	分子取込の活性化エネルギーと異方的成長の関係	105
4-5	まとめ	111
	第4章の参考文献	113
	第5章 結論	114
	第5章の参考文献	117
	本研究に関する原著論文	118

Appendixes.	122
Appendix 1 Si(111)表面の水素終端化処理	122
Appendix 2 LEEM像とLEEDパターンの回転関係の補正	127
Appendix 3 ヘテロ界面における2次元臨界核の自由エネルギーの導出 (式2-1)	131
Appendix 4 2次元核の核形成頻度の導出(式2-6)	133
Appendix 5 拡散定数の関係式の導出(式3-1)	134
Appendix 6 拡散定数の関係式の導出(式4-1)	135
Appendix 7 取込速度(ステップ前進速度)の導出(式4-2)	137
Appendix 8 分子間結合エネルギーと異方的成長の関係に関する モンテカルロシミュレーション	139
Appendix 9 分子取込の活性化エネルギーと異方的成長の関係に関する モンテカルロシミュレーション	148
謝辞	158

論文内容要旨

有機半導体はギャップエネルギーを人為的に制御でき、さらに柔軟性や低生産コストなどの多くの長所を有するため、近年大きな注目を集めている。しかし、現在実用化されている有機半導体デバイスでは、アモルファス状態もしくは微結晶状態の薄膜が主に用いられているため、モビリティが小さい、効率が悪いといった重要な課題があり、高い特性が得られていない。有機半導体薄膜の高品質な結晶を得ることができれば飛躍的な性能の向上が見込まれる。そのため、有機分子の結晶化のメカニズムを理解し、高品質な結晶を得るための基礎的な結晶成長の研究が極めて重要となる。

本研究では、有機半導体薄膜を結晶化するメカニズムを多面的に理解するために、「多結晶組織」とその「発達機構」、および基板結晶表面上の最も基本的な構造である「ビシナルステップ」が及ぼす効果に着目した。有機/無機系のヘテロエピタキシャル成長は、無機/無機系に比べて、成長の単位である分子構造が影響するため、特有な性質を有する。そのため、その成長過程を詳細に研究することは、有機半導体の高品質な薄膜結晶を得るために不可欠の研究である。

モデル系としては、成長過程の観察が容易に行えるよう、薄膜結晶が大粒径化しやすく、かつ基板表面上に任意の密度でビシナルステップを調製することが出来る、ペンタセン(Pn)と水素終端Si(111)(H-Si(111))表面の組み合わせを選択した。そして、Pn薄膜の成長過程を低速電子顕微鏡(LEEM: Low-Energy Electron Microscopy)および原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)を用いて観察し、以下の3点を明らかにすることを研究目的とした。

- 1) 有機半導体薄膜結晶の多結晶組織をその場観察する手段を見出し、その構造を明らかにする。
- 2) 有機半導体薄膜結晶の多結晶組織の発達機構を明らかにする。
- 3) 基板結晶表面上のビシナルステップが有機半導体薄膜結晶の成長に及ぼす効果を明らかにする。

得られた主な成果を以下にまとめる。

1. 有機半導体薄膜結晶の多結晶組織の観察とその構造の解明

H-Si(111)表面上に成長させたPn薄膜結晶を、低速電子顕微鏡を用いて条件を様々に変えて観察した。その結果、斜入射した電子線を用いることで、デンドライト状の形状を有する結晶粒内部の多結晶組織を白黒灰の3色のコントラストで明瞭に可視化することに成功した。このような「1つの結晶粒内で複雑

な多結晶組織が自発的に発達する現象」は本研究で初めて見出された。制限視野低速電子回折法を用いて多結晶組織を系統的に観察することで、Pnデンドライト多結晶はH-Si(111)表面上でpoint-on-line整合し、6個の等価なエピタキシャル配向を有すること、および多結晶組織は特定の双晶関係を満たす構造を有することを明らかにした。また、H-Si(111)表面では、同じ基板表面上に2種類の結晶多形が同時に生成することを見出した。それぞれの多形の結晶構造はほぼ同一であり、基板表面となす角度のみが異なることより、基板-薄膜結晶間の相互作用よりも薄膜結晶内のPn分子間の相互作用の方が大きく、結晶多形の構造は薄膜結晶内のPn分子間の相互作用で決定されることを明らかにした。

2. 有機半導体薄膜結晶の多結晶構造の発達機構の解明

Pn薄膜多結晶が有するデンドライト状の形状は、H-Si(111)表面上でのPn分子の表面拡散が薄膜結晶の成長を律速していることを示す。Pn薄膜多結晶の成長過程をLEEMによりその場観察することで、拡散律速成長に加えて次の3点が多結晶組織の自発的発達の鍵となることを見いだした。(1) H-Si(111)表面とPn薄膜結晶とのpoint-on-line整合性の対称性の低さが多数(6個)の等価なエピタキシャル配向を生み、多結晶発生の起源となる。(2) Pn薄膜結晶はいくつかの基板表面上で、2次元単位胞のb軸(長軸)方向に優先的に成長する事が報告されている。[1] この優先成長方位の存在と拡散律速成長が競合することで、デンドライト枝が3本のドメインが束となって構成されることが説明できた。すなわち、優先成長方向に成長する中心のドメインの外側に、Pn分子が優先成長方向から供給される構造を有するドメインが発達することでデンドライト枝の構造が決定される。また、デンドライト枝の枝分かれ機構も、優先成長方位と拡散律速成長の競合で説明することができた。(3) 2種類の多形の結晶構造がほぼ同一であることが示すように、基板-薄膜結晶間の相互作用よりも薄膜結晶内のPn分子間の相互作用の方が大きい。このことが、本系でヘテロ核形成が容易に起こる原因であり、その結果、ドメイン構造が発生する。上記の要因(1)(2)は、有機/無機ヘテロエピタキシャル系に特有な現象である。そのため、さらに要因(3)を満たす場合には、本研究で見いだした多結晶組織は他の有機/無機系においても発現しうると予想される。

3. 基板表面上のビシナルステップが及ぼす効果

基板表面上の最も基本的な構造であるビシナルステップが有機薄膜結晶の成長に及ぼす効果を明らかにするため、様々なステップ間隔を有するH-Si(111)表面上に成長させたPn薄膜結晶をAFM観察した。その結果、ステップ間隔が10 nm程度以下の表面上では、ビシナルステップによってPn薄膜結晶の成長に顕著な異方性が生じることを見出した。Pn薄膜結晶は、ステップ上段側ではコンパクトな形状をとるのに対し、下段側ではデンドライト状に成長した。さらに、ビシナル基板上でのPn薄膜結晶の成長は分子線の入射方向に関係なく同様の異方性を示すことを明らかにした。この結果は、ビシナルステップによる有機薄膜結晶の異方的成長が、ビシナルステップ上の薄膜結晶にPn分子が取込まれる速度の異方性に基づき引き起こされていることを示す。基板表面上の拡散分子にnet fluxを与えた場合に異方的成長が起こることは良く知られているが、それ以外の機構でも薄膜結晶の成長に顕著な異方性が現れ得ることは、我々の知る限り本研究で初めて見出した現象である。本現象も、Pn/H-Si(111)と同様に基板に対して立ち上がった構造をとり、結晶粒の大粒径化が見込まれる他の有機/無機系において一般的に生じる現象であると考えられる。

以上のように、本研究では、有機分子からなる薄膜結晶のヘテロ構造の成長に特有な2つの新現象を見出した。これらの現象は、有機半導体薄膜の結晶化メカニズムの理解に有益な知見を与える。今後、これらの現象が、有機半導体薄膜の高品質化にどのように影響するのか、詳しく研究する必要がある。さらに、これらの薄膜結晶の組織と電気的特性との相関を明らかにしなければならない。

[1] J. T. Sadowski, G. Sazaki, S. Nishikata, A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, K. Nakajima, R. M. Tromp, and T. Sakurai, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 046104.

論文審査の結果の要旨

西方督君提出の論文は、有機半導体薄膜結晶の成長機構の解明を目指して、水素終端Si(111)(H-Si(111))表面上に成長させたペンタセン(Pn)薄膜結晶の多結晶組織をその場観察する手段を見出し、その構造と発達機構を明らかにすること、および基板表面上の最も基礎的な構造であるビシナルステップが薄膜結晶の成長に及ぼす効果を明らかにすることを目的としている。論文では、様々な条件下で成長させたPn薄膜結晶を、低速電子顕微鏡(LEEM)および原子間力顕微鏡を用いて観察することで研究を進めており、目的に対応して、多結晶組織の可視化とエピタキシャル構造の決定、多結晶組織の発達機構、ビシナルステップの効果、の3部から構成されている。

多結晶組織の可視化と構造決定の部分では、特定の加速電圧の低速電子線を試料に意図的に斜入射することで、デンドライト形状を有するPn薄膜結晶中の多結晶組織の可視化に成功している。また、LEEM観察に加えて、薄膜結晶の特定の部位からの低速電子回折図形を観察することで、多結晶組織とエピタキシャル構造との相関を明らかにするとともに、薄膜結晶は特定の双晶関係を満たす3種類のドメインより形成されることを見出している。さらに、同時に生成する2種類の結晶多形の分子パッキングがほぼ同一であることより、Pn分子間の相互作用が結晶構造を決定することを明らかにしている。

多結晶組織の発達機構の部分では、特定の双晶関係を満たす多結晶組織が、Pn分子の表面拡散が結晶成長を律速していることに加えて、(1)薄膜-基板間の格子整合の対称性が低いために多数(6個)のエピタキシャル配向が存在すること、(2)薄膜結晶が2次元単位胞のb軸方向に優先的に成長すること、(3)ヘテロ核形成がおこりやすいこと、の3者で決定されることを見出している。上記の要因(1)(2)は有機/無機ヘテロエピタキシャル系に特有であるため、さらに(3)の条件を満たす場合には、本研究で見出された多結晶組織は他の有機/無機系においても発現しうる一般的な現象であると予想される。

ビシナルステップの効果の部分では、様々なステップ間隔を有するH-Si(111)表面上に成長させたPn薄膜結晶を原子間力顕微鏡で観察することで、薄膜はステップ上段方向にはコンパクトな形状をとるのに対し、下段方向にはデンドライト状に成長することを見出した。また、基板への分子線の入射方向を変えても同様の異方的な成長が観察されることより、ビシナルステップ上の薄膜結晶にPn分子が取り込まれる速度の異方性が異方的な成長の原因であることを明らかにしている。基板表面上での分子拡散の異方性に基かない異方的な成長は、本研究で初めて見出された現象である。

以上の研究では、有機分子からなる薄膜結晶のヘテロエピタキシャル成長に特有な2つの新現象を見出しており、その機構を明らかにする系統的な研究を行っている。これらの現象は有機半導体薄膜結晶の成長機構の理解および高品質化に極めて有用な知見を与える。以上の内容は、自立して研究活動を行うに必要な、高度な研究能力と学識を有することを示している。したがって、西方督君が提出した博士論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。